

JP2001108828

Publication Title:

DYE STAFF-BASED POLARIZING FILM CONTAINING TRISAZO COMPOUND

Abstract:

Abstract of JP2001108828

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high performance, especially high performance for a liquid crystal projector, polarizing film by incorporating a specified trisazo compound in a polarizing film base material. **SOLUTION:** The dye staff-based polarizing film comprises the trisazo compound, which is expressed by formula I (wherein, A expresses a phenyl group with one or two water soluble groups selected from among sulfo and carboxyl groups, or a naphthyl group with one to three sulfo groups, B expresses a monosulfophenyl group, a mono- or disulfonagphthyl group, each of R1, R2, R3 and R4 expresses independently hydrogen or a lower alkyl group, R5 expresses methyl or carboxyl group) when represented as a form of a free acid, incorporated in the polarizing film base material. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-108828

(P2001-108828A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
C 0 9 B 31/20		C 0 9 B 31/20	
G 0 2 B 1/08		G 0 2 B 1/08	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-285394	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成11年10月6日 (1999.10.6)	(72) 発明者	栢根 豊 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	田熊 朗宏 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

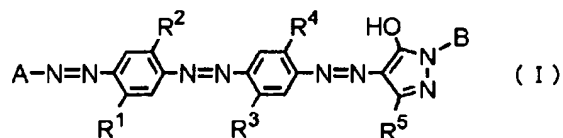
(54) 【発明の名称】 トリスアゾ化合物を含有する染料系偏光膜

(57) 【要約】

【課題】 特定のトリスアゾ化合物を偏光膜基材に含有させることにより、高性能な、特に液晶プロジェクター

用として高性能な偏光膜を提供する。

【解決手段】 遊離酸の形で表したときに、下式 (I)

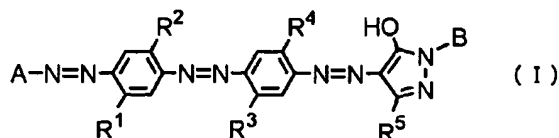


(式中、Aは、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1個若しくは2個の水溶性基を有するフェニル又は1～3個のスルホを有するナフチルを表し；Bは、モノスルホフェニル又は1個若しくは2個のスルホを有するナフチ

ルを表し；R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素又は低級アルキルを表し；R⁵はメチル又はカルボキシルを表す)で示されるトリスアゾ化合物を偏光膜基材に含有してなる染料系偏光膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】遊離酸の形で表したときに、下式（I）



（式中、Aは、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1個若しくは2個の水溶性基を有するフェニル又は1～3個のスルホを有するナフチルを表し；Bは、モノスルホフェニル又は1個若しくは2個のスルホを有するナフチルを表し；R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素又は低級アルキルを表し；R⁵はメチル又はカルボキシルを表す）で示されるトリシアゾ化合物を偏光膜基材に含有してなることを特徴とする染料系偏光膜。

【請求項2】Aがモノスルホフェニル又はジスルホナフチルである請求項1に記載の染料系偏光膜。

【請求項3】R¹、R²、R³及びR⁴がそれぞれ独立に、水素又はメチルである請求項1又は2に記載の染料系偏光膜。

【請求項4】偏光膜基材がポリビニルアルコール系の樹脂からなるフィルムである請求項1～3のいずれかに記載の染料系偏光膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定構造を有する黄色乃至橙色のトリシアゾ化合物を含有してなる染料系偏光膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】偏光膜は、延伸配向したポリビニルアルコール系のフィルム又は、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸若しくはポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエン系のフィルムなどの偏光膜基材に、偏光素子としてヨウ素や二色性染料を含有させて製造される。これらのうち、ヨウ素系偏光膜は、初期偏光性能には優れるものの、熱に対する耐久性や水に対する耐久性が劣るため、高温・高湿の状態ではその性能が低下するという問題がある。このよ

うな耐久性を向上させるために、ホルムアルデヒド又はホウ酸を含む水溶液で処理する方法や、透湿度の低い高分子フィルムを保護膜として用いる方法などが考えられているが、未だ十分とはいえない。

【0003】一方、偏光素子として二色性染料を用いた染料系偏光膜は、ヨウ素系偏光膜に比べて熱及び水に対する耐久性に優れるものの、一般に初期偏光性能が劣る。そこで、染料系偏光膜の偏光性能を高めるために、用いる染料面から各種の研究が行われており、例えば、特開平 1-172906 号公報には、特定のアゾ化合物を黄色染料として用いた偏光膜が記載されている。しかしながら、当該アゾ化合物を含有してなる偏光膜は、性能面で需要家のニーズを十分に満足させるに至っていない。

【0004】

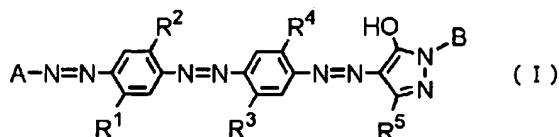
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特定のアゾ化合物を用いて、高性能な偏光膜、特に液晶プロジェクター用として高性能な偏光膜を提供することにある。

【0005】本発明者らは、偏光膜用の染料として用いた場合に、偏光膜製造時の染色性が良好であり、偏光性能に優れ、しかも高温・高湿条件下での耐久性及び耐光性にも優れる化合物を探索し、また、高分子フィルムに2種類以上の二色性染料を吸着配向させて偏光膜を製造する場合に、比較的短波長の領域（400～500nm）をカバーする染料として好適な化合物を探索してきた結果、特定のアゾ化合物が偏光膜用の染料として有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、遊離酸の形で表したときに、下式（I）

【0007】



【0008】（式中、Aは、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1個若しくは2個の水溶性基を有するフェニル又は1～3個のスルホを有するナフチルを表し；Bは、モノスルホフェニル又は1個若しくは2個のスルホを有するナフチルを表し；R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素又は低級アルキルを表し；R⁵はメチル又はカルボキシルを表す）で示されるトリシアゾ化合物を偏光膜基材中に含有してなる染料系偏光膜を提

供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】式（I）において、Aはフェニル又はナフチルであり、このフェニルは、上記のようにスルホ及び／又はカルボキシルを1個又は2個有しており、またナフチルは、上記のようにスルホを1～3個有している。Aで表されるフェニルとしては、例えば、2-、3-又は4-スルホフェニル、2-、3-又は4-

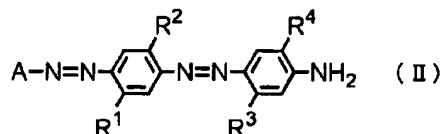
カルボキシフェニル、2, 4-又は2, 5-ジスルホフェニル、2-カルボキシ-4-又は-5-スルホフェニルなどが挙げられる。また、Aで表されるナフチルとしては、例えば、5-, 6-, 7-又は8-スルホ-2-ナフチル、4-, 5-, 6-又は7-スルホ-1-ナフチル、6, 8-, 4, 8-, 5, 7-又は3, 6-ジスルホ-2-ナフチル、3, 6-又は4, 6-ジスルホ-1-ナフチル、3, 6, 8-又は4, 6, 8-トリスルホ-2-ナフチルなどが挙げられる。このようにAは、スルホ及びカルボキシルから選ばれる水溶性基を合計1個又は2個有するフェニル又はスルホを1~3個有するナフチルであるが、特に、フェニルである場合は水溶性基としてスルホを1個有するモノスルホフェニルであるのが、またナフチルである場合は、水溶性基としてスルホを2個を有するジスルホナフチル、とりわけジスルホ-2-ナフチルであるのが適当である。

【0010】式(I)において、Bはフェニル又はナフチルであり、このフェニルは、上記のようにスルホを1個有しており、またナフチルは、上記のようにスルホを1個又は2個有している。Bで表されるフェニルは、具体的には、2-, 3-又は4-スルホフェニルである。またBで表されるナフチルとしては、例えば、5-, 6-, 7-又は8-スルホ-2-ナフチル、6, 8-, 4, 8-, 5, 7-又は3, 6-ジスルホ-2-ナフチルなどが挙げられる。

【0011】 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素又は低級アルキルであり、このアルキルは炭素数1~6程度であることができ、炭素数3以上の場合は、直鎖でも分岐していてもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 としては特に、水素又はメチルが適当である。さらに R^5 は、メチル又はカルボキシルである。

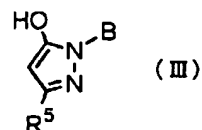
【0012】式(I)で示されるトリスアゾ化合物は、例えば、以下に述べる方法によって製造することができる。すなわち、下式(II)

【0013】



【0014】(式中、A、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は前記の意味を表す)で示されるジスアゾ化合物を水性媒体中、通常の方法でジアゾ化し、それを下式(III)

【0015】



【0016】(式中、B及び R^5 は前記の意味を表す)

で示されるピラズロン化合物と水性媒体中、中性付近で反応させることにより、式(I)で示されるトリスアゾ化合物を得ることができる。

【0017】このようにして得られる式(I)で示されるトリスアゾ化合物は、遊離酸の形でも、塩の形でも存在することができる。塩としては、リチウム塩やナトリウム塩、カリウム塩のようなアルカリ金属塩、アンモニウム塩、エタノールアミン塩やアルキルアミン塩のような有機アミン塩などが挙げられる。この化合物を偏光膜基材に含有させる場合は通常、ナトリウム塩の形で用いるのが好ましい。

【0018】また、式(I)で示されるトリスアゾ化合物を偏光膜基材に含有させて偏光膜とする場合は、他の有機染料と併用することにより、色相を補正し、偏光性能を向上させることができる。この場合に用いられる有機染料としては、二色性の高いものであればいかなる染料でもよいが、特に耐光性に優れる染料を選択することにより、液晶プロジェクター用途に適した偏光膜を得ることができる。

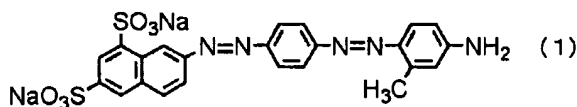
【0019】本発明の染料系偏光膜は、式(I)で示されるトリスアゾ化合物からなる、あるいはさらに他の有機染料を含んでなる二色性染料を、偏光膜基材である高分子フィルムに公知の方法で含有させることによって、製造することができる。この高分子フィルムとしては、例えば、ポリビニルアルコール系の樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン/酢酸ビニル(EVA)樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂などからなるものが利用される。ここでいうポリビニルアルコール系の樹脂には、ポリ酢酸ビニルの部分又は完全ケン化物であるポリビニルアルコール自体のほか、ケン化EVA樹脂のような、酢酸ビニルと他の共重合可能な単量体、例えば、エチレンやプロピレンのようなオレフィン類、クロトン酸やアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸類、不飽和スルホン酸類、ビニルエーテル類などの共重合体のケン化物、さらにはポリビニルアルコールをアルデヒドで変性したポリビニルホルマールやポリビニルアセタールなども包含される。偏光膜基材としては、ポリビニルアルコール系のフィルム、特にポリビニルアルコールフィルムが、染料の吸着性及び配向性の点から好適に用いられる。

【0020】このような高分子フィルムに二色性染料を含有させるにあたっては、通常、高分子フィルムを染色する方法が採用される。染色は、例えば次のように行うことができる。まず、二色性染料を水に溶解して染浴を調製する。染浴中の染料濃度は特に制限されないが、通常は0.0001~10重量%の範囲から選択される。また、必要により染色助剤を用いてもよく、例えば、芒硝を染浴中で1~10重量%用いるのが好適である。このようにして調製した染浴に高分子フィルムを浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは40~80

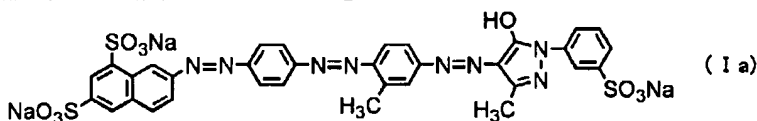
℃である。二色性染料の配向は、高分子フィルムを延伸することによって行われる。延伸する方法としては、例えば湿式法や乾式法など、公知のいずれの方法を採用してもよい。高分子フィルムの延伸は、染色の前に行っても、染色の後に行ってもよい。

【0021】二色性染料を含有させ、配向させた高分子フィルムは、必要に応じて、公知の方法によりホウ酸処理などの後処理が施される。このような後処理は、偏光膜の光線透過率、偏光度及び耐久性を向上させる目的で行われる。ホウ酸処理の条件は、用いる高分子フィルムの種類や用いる染料の種類によって異なるが、一般的には、ホウ酸水溶液のホウ酸濃度を1～15重量%、好ましくは5～10重量%の範囲とし、処理は30～80℃、好ましくは50～80℃の温度範囲で行われる。さらには必要に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液中でのフィックス処理を併せて行ってもよい。

【0022】このようにして得られる染料系偏光膜は、

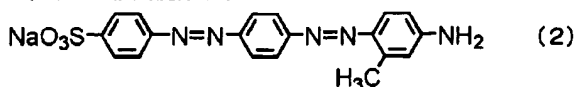


【0026】で示されるジスアゾ中間化合物11部を、水150部及びN-メチルピロリドン150部の混合液に溶解した後、35%亜硝酸ナトリウム水溶液5部を加えた。この液に35%塩酸6部を15～20℃の温度で一気に加え、1時間攪拌した。次いで、3-(5-ヒドロキシ-3-メチル-1-ピラゾリル)ベンゼンスルホン酸6部を水200部にpH7で溶解した溶液に、上記



【0028】(1B) 偏光膜の製造

厚さ75μmのポリビニルアルコールフィルム(クラレビニロン#7500、(株)クラレ製品)を縦一軸に5倍延伸して、偏光膜基材とした。このポリビニルアルコールフィルムを緊張状態に保ったまま、上記式(1a)で示されるトリスアゾ化合物を0.025%、染色助剤である芒硝を2.0%の濃度とした70℃の水溶液に浸漬した。次に78℃の7.5%ホウ酸水溶液に5分間浸漬したのち取り出して、20℃の水で20秒間洗浄し、5



【0031】で示されるジスアゾ中間化合物8部を、水100部及びN-メチルピロリドン200部の混合液に溶解した後、35%亜硝酸ナトリウム水溶液5部を加えた。この液に35%塩酸6部を15～20℃の温度で一気に加え、1時間攪拌した。次いで、4-(5-ヒドロキシ-3-メチル-1-ピラゾリル)ベンゼンスルホ

その片面又は両面に、光学の透明性及び機械的強度に優れた保護膜を貼合して、偏光板とすることができる。保護膜を形成する材料は、従来から使用されているものでよく、例えば、セルロースアセート系フィルムやアクリル系フィルムのほか、四フッ化エチレン/六フッ化プロピレン共重合体のようなフッ素樹脂系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、ポリアミド系フィルムなどが用いられる。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本発明をなんら限定するものではない。例中にある%及び部は、特にことわらないかぎり重量基準である。

【0024】実施例1

(1A) 染料の製造

下式(1)

【0025】

ジアゾ液を20～25℃で1時間かけて加えた。この間、15%炭酸ナトリウム水溶液でpH7～8に調整した。同温度及び同pHで2時間攪拌した後、析出した結晶を濾過することにより、下式(1a)で示されるトリスアゾ化合物を得、この化合物は水性媒体中でλmax 450nmを示した。

【0027】

0℃で乾燥することにより、偏光膜を得た。得られた偏光膜のλmax (単体透過率が極小となる波長)は460nmであった。この偏光膜は高い偏光度を有し、高温・高温の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。また、長時間暴露に対する耐光性にも優れていた。

【0029】実施例2

(2A) 染料の製造

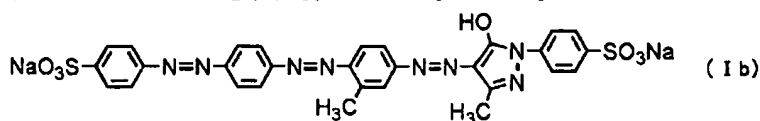
下式(2)

【0030】

ン酸6部を水100部とN-メチルピロリドン40部の混合液にpH7で溶解した溶液に、上記ジアゾ液を20～25℃で1時間かけて加えた。この間、15%炭酸ナトリウム水溶液でpH7～8に調整した。同温度及び同pHで2時間攪拌した後、析出した結晶を濾過することにより、下式(1b)で示されるトリスアゾ化合物を得、

この化合物は水性媒体中で λ_{\max} 446 nmを示した。

【0032】



【0033】(2B) 偏光膜の製造

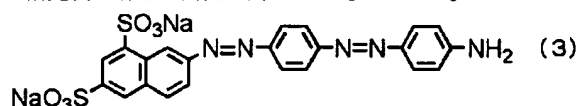
上記式(1b)で示されるトリスアゾ化合物を用い、染色浴の温度を65℃に、またホウ酸処理の温度を73℃に変更して、実施例1の(1B)と同様の処理を施すことにより、偏光膜を得た。得られた偏光膜の λ_{\max} は450 nmであった。この偏光膜は高い偏光度を有し、高温・高

湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。また、長時間暴露に対する耐光性にも優れていた。

【0034】実施例3

実施例1で用いた式(1)のジスアゾ中間化合物の代わりに、下式(3)

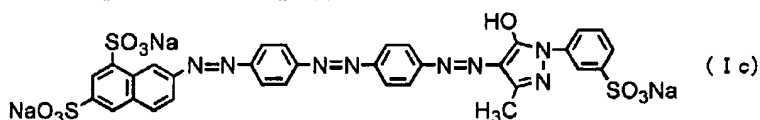
【0035】



【0036】で示されるジスアゾ中間化合物を用いて、実施例1の(1A)と同様の操作を施すことにより、下式(1c)で示されるトリスアゾ化合物を得、この化合物は

水性媒体中で λ_{\max} 445 nmを示した。

【0037】



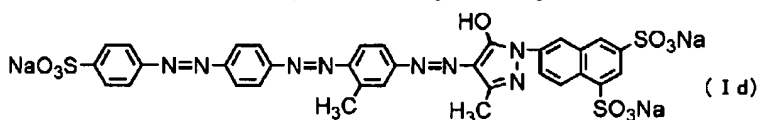
【0038】この化合物を用いて、実施例1の(1B)と同様の方法により偏光膜を得た。得られた偏光膜の λ_{\max} は460 nmであった。この偏光膜は高い偏光度を有し、高温・高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。また、長時間暴露に対する耐光性にも優れていた。

【0039】実施例4

実施例2で用いた4-(5-ヒドロキシ-3-メチル-

1-ピラゾリル)ベンゼンスルホン酸の代わりに、2-(5-ヒドロキシ-3-メチル-1-ピラゾリル)ナフタレン-5,7-ジスルホン酸を用いて、実施例2の(2A)と同様の操作を施すことにより、下式(1d)で示されるトリスアゾ化合物を得、この化合物は水性媒体中で λ_{\max} 446 nmを示した。

【0040】

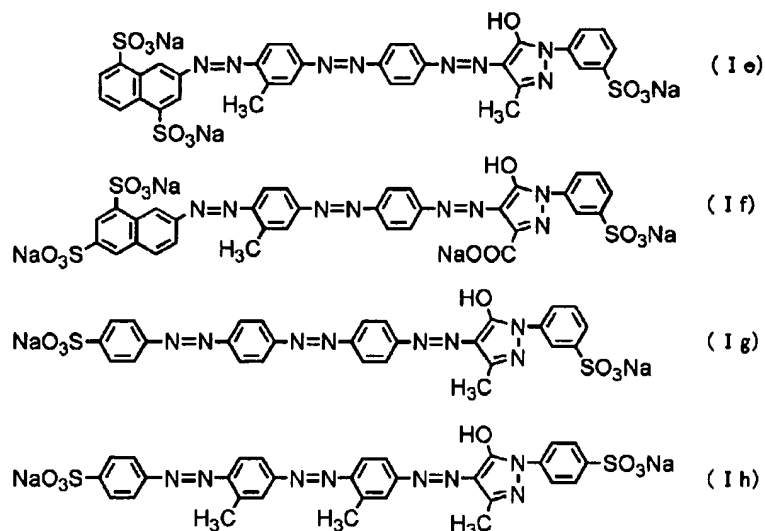


【0041】この化合物を用いて、実施例2の(2B)と同様の方法により偏光膜を得た。得られた偏光膜の λ_{\max} は450 nmであった。この偏光膜は高い偏光度を有し、高温・高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。また、長時間暴露に対する耐光性にも優れていた。

【0042】実施例5

原料化合物を変更して実施例1～4に準じた操作を施すことにより、それぞれ下式(1e)、(1f)、(1g)及び(1h)で示されるトリスアゾ化合物を得た。

【0043】



【0044】これらの化合物は、水性媒体中でそれぞれ、454nm、487nm、442nm及び448nmの λ_{\max} を示した。これらの各化合物を用いて、実施例1の(1B)と同様の方法により偏光膜を得た。得られた偏光膜は、高い偏光度を有し、高温・高湿の条件下での耐久性と長時間暴露に対する耐光性に優れていた。また、これらの偏光膜の λ_{\max} は、それぞれ次のとおりであった。

【0045】

トリシアゾ化合物	偏光膜の λ_{\max}
式 (Ie)	460nm
式 (If)	460nm
式 (Ig)	450nm
式 (Ih)	450nm

【0046】

【発明の効果】本発明で特定するトリシアゾ化合物を含む染料系偏光膜は、ヨウ素を用いた偏光膜に匹敵する高い偏光性能を示し、また耐久性と長時間暴露に対する耐光性にも優れるので、各種液晶表示体、なかでも高い偏光性能と耐光性を必要とする液晶プロジェクター用途に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 林 成年
大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA30 BB43 BC22